Complexation

Exercice 1

1. Nommer les complexes suivants :

$[Hg(CN)_4^{2-}]$; $[PtCl_2(NH_3)_2]$; $[Pd(CO)_4]$
$([Co(SO_4)(NH_3)_5]^+ Br^-)$; $([CoBr(NH_3)_5]^{2+}]; SO_4^{2-})$

2. Représenter les complexes dont la nomenclature est :

Chlorure de tetramminedichlorocobalt (III)
Hexacyanoferrate (II)
Hexaaquanickel (II)
Tetrafluoroaluminium (III)

Exercice 2

Dans un litre d'une solution de chlorure de zinc (II) à 1,0 10^{-2} mol.L^{-1}, on ajoute 1 mol d'ammoniac. Il se forme le complexe tetramminezinc(II). A l'équilibre, la concentration en ions zinc(II) est égal à 1,0.10^{-7} mol.L^{-1}.
Calculer la constante de formation β_4 du complexe tetramminezinc(II). (on négligera l'action de l'eau sur l'ammoniac et on supposera qu'il n'y a pas variation de volume).

Exercice 3

Calculer la concentration molaire en ions mercuriques et en ions cyanure libres d'une solution aqueuse de tétracyanomercurate de dipotassium de concentration 0,1 mol.L^{-1}.
Données : $K_d([Hg(CN)_4]^{2-})$= 4,0 10^{-42}

Exercice 4

Calculer les concentrations molaires des diverses espèces à l'équilibre lorsqu'on mélange 10 mL d'une solution de sulfate de cuivre à 0.1 mol.L^{-1} et 90 mL d'une solution d'ammoniac à 0,1 mol.L^{-1}. On suppose que le seul complexe formé est $[Cu(NH_3)_4]^+$ (log β= 12,6). On néglige la réaction de NH_3 avec l'eau

---

Exercice 5 (Bac 1986, Nancy-Metz)

Au cours de ce problème, on étudiera les ions complexes $[Fe(SCN)]^{2+}$ et $[FeF]^{2+}$ dont les constantes de dissociation sont respectivement $10^{-2,1}$ et $10^{-5,5}$.
L'ion $[Fe(SCN)]^{2+}$ possède une caractéristique intéressante : il est rouge et sa teinte est visible pour des concentrations molaires supérieures ou égales à 10^{-6} mol.L^{-1}.
Les approximations faites au cours des démonstrations devront être justifiées.
Les ions n'intervenant pas dans les réactions chimiques ne sont pas signifiés.

1. On mélange 150 mL d'une solution contentant 1.0 10^{-4} mol d'ions Fe^{3+} et 50 mL d'une solution contenant 4,0 10^{-2} mol d'ions SCN^-. Soit S la solution obtenue.
   Ecrire l'équation de réaction et calculer les concentrations molaires des différentes espèces en présence.
2. On ajoute à cette solution S du fluorure de sodium.

RN-Chimie

VISIT…

LANZAROTE

Caliente.com

2.1. Quelle est la réaction chimique susceptible de se faire en supposant que l'action des ions fluorures sur l'eau est négligeable.
2.2. En considérant que cette réaction est un équilibre, écrire la constante de cet équilibre. Calculer sa valeur. Que peut-on en conclure ?
2.3. On ajoute à la solution S du fluorure de sodium jusqu'à la disparition de la teinte rouge due à $[Fe(SCN)]^{2+}$.
2.3.1. Calculer les concentrations molaires des différentes espèces chimiques en solution.
2.3.2. Calculer la masse de fluorure de sodium qui a été ajoutée.

Données : M(NaF)= 41,99 $g.mol^{-1}$

Exercice 6

Indiquer les réactions qui se produisent lorsqu'on met en présence :

a. $[LiY]^{3-} + Ca^{2+}$
b. $[FeF]^{2+} + SCN^{-}$
c. $[FeF]^{2+} + Y^{4-}$
d. $[AlF]^{2+} + Fe^{3+}$
e. $[BaY]^{2-} + Ca^{2+}$

Données:

MY	$[LiY]^{3-}$	$[BaY]^{2-}$	$[FeY]^{-}$	$[CaY]^{2-}$	$[FeF]^{2+}$	$[AlF]^{2+}$	$[Fe(SCN)]^{2+}$
Log β_1	2,8	7,8	25	10,7			

Exercice 7 (bac 1984)

On prépare une solution S en dissolvant 0,1 mol de nitrate d'argent et 0,3 mol de cyanure de sodium par litre. Il se forme le complexe $[Ag(CN)_2]^{-}$.

1. On plonge dans cette solution S une électrode d'argent dont on mesure le potentiel par rapport à l'électrode au calomel saturé. On lit une différence de potentiel égale à -0,647 V.

1.1. Calculer la concentration en ions Ag^{+} restés libres après la formation du complexe.
1.2. Quelle est la précaution à prendre lorsqu'on plonge l'électrode au calomel saturé dans la solution S ? Pourquoi ?

2. Donner le nom du complexe $[Ag(CN)_2]^{-}$.
3. En faisant les approximations habituelles qui supposent le complexe presque parfait, calculer la constante de stabilité du complexe formé.
4. On forme une pile en associant les deux compartiments suivants :

- 1er compartiment : une électrode d'argent plongeant dans la solution S.
- 2ème compartiment : une électrode de platine plongeant dans une solution contenant par litre $5,0\times10^{-3}$ mol de sulfate de chrome (III), $2,0\times10^{-2}$ mol de dichromate de potassium et de l'acide sulfurique pour que le pH soit égal à 2.

4.1. Calculer la force électromotrice en début de fonctionnement.
4.2. Faire un schéma de la pile en indiquant les polarités, le sens du courant, de circulation des électrons.
4.3. Quelles sont les réactions qui ont lieu à la cathode et à l'anode ? Donner l'équation globale de fonctionnement.

Données : $E^{\circ}(Ag^{+}/ Ag_{(s)})$ = 0,799 V ; : $E^{\circ}(Cr_2O_7^{2-}/ Cr^{3+})$ = 1,360 V ; E_{ECS}= 0,246 V

Exercice 8

Une solution (S) est à 10^{-3} mol.L^{-1} en Fe^{3+}, 10^{-1} mol.L^{-1} en SCN^-, 1 mol.L^{-1} en F^-. La présence ou non des deux complexes dépend du pH de la solution. On se propose de déterminer au dessous de quelle valeur du pH, la coloration rouge du complexe $[Fe(SCN)]^{2+}$ est-elle perceptible. La coloration rouge est visible si $[[Fe(SCN)]^{2+}] \geq 10^{-5,5}$.

1. Ecrire la constante d'acidité relative au couple HF/F^-. Quelle est la relation entre le pH et les concentrations en HF et F^- ?
2. Ecrire les équations de conservation des éléments présents en solution.
3. Ecrire les expressions des constantes de dissociation. En déduire en dessous de quelle valeur du pH, la coloration rouge du complexe $[Fe(SCN)]^{2+}$ est perceptible ?

Données : $pK(HF/F^-)= 3,2$; pK_d ($[Fe(SCN)]^{2+}$)= 2,1 ; pK_d ($[FeF]^{2+}$)= 5,5

Exercice 9

On réalise les deux demi-piles suivantes à 25°C :
-demi-pile n°1 : une électrode de platine plonge dans 100 cm^3 d'une solution aqueuse contenant $1,0\times10^{-3}$ mol d'ions Fe^{3+} et $1,0\times10^{-3}$ mol d'ions Fe^{2+}.
-demi-pile n°2 : une électrode de platine plonge dans 100 cm^3 d'une solution aqueuse contenant $1,0\times10^{-3}$ mol d'ions Fe^{3+} et $1,0\times10^{-3}$ mol d'ions Fe^{2+}, $1,0\times10^{-1}$ mol d'ions fluorures F^-.
L'ion F^- forme avec l'ion Fe^{3+} le complexe fluorofer (III) tandis que l'ion Fe^{2+} n'est pas complexé.

1. Donner la formule du complexe fluorofer (III).
2. Faire une schéma de la pile constituée par l'association des deux demi-piles décrites ci-dessus. Le pôle positif correspond à l'électrode n°1 ; donner le sens du courant lorsque la pile débite. Indiquer les polarités de la pile.
3. Donner la formule du complexe fluorofer (III).
4. La force électromotrice de la pile ainsi formée est 0,31 V. Calculer la concentration molaire en ions Fe^{3+} de la solution contenue dans la demi-pile n°2.
5. Calculer la constante de dissociation K_d du complexe fluorofer (III)

Exercice 10 (bac 2000)

1. Etude de la demi-pile n°1 :

Elle est constituée de 100 mL d'une solution aqueuse de nitrate de mercure (II) $Hg(NO_3)_2$ à 0,100 mol.L^{-1} en contact avec du mercure liquide dans lequel plonge une lame de platine.

a. Donner l'expression du potentiel E_1
b. Calculer E_1

2. Etude de la demi-pile n°2 :

La demi-pile n°2 est l'électrode standard à hydrogène. Donner la valeur du potentiel E_2.
On réalise une pile d'oxydoréduction en reliant par un pont salin les deux demi-piles précédentes.

b. Faire un schéma de la pile.
c. Préciser ses polarités, le sens de circulation des électrons, du courant.
d. Calculer la force électromotrice de la pile.
e. Quelles sont les réactions se déroulant à la cathode à l'anode ? Quelle est la réaction globale de fonctionnement ?

RNChimie

3. On ajoute 0,01 mol d'iodure de potassium solide (KI) sans variation de volume, dans la demi-pile n°1. La force électromotrice de la pile devient alors 0,01 V. Il se forme le complexe unique $[HgI_4]^{2-}$.
a. Donner le nom en nomenclature officielle de cet ion complexe.
b. Calculer le potentiel de la demi-pile n°1.
c. En déduire la concentration en ions Hg^{2+} non complexés.
d. Calculer la concentration en ions complexes $[HgI_4]^{2-}$.
e. Calculer la concentration en ions I^- non complexés.
f. Donner l 'expression littérale de la constante de dissociation K_d du complexe $[HgI_4]^{2-}$.
g. Calculer la constante K_d.

Données à 25°C : $E^{\circ}(Hg^{2+}/ Hg_{(l)})$ = 0,85 V

Exercice 11

Les eaux minérales contiennent de nombreux ions tels le calcium et le magnésium. Toutefois il et important de connaître les concentrations exactes de ces ions car une trop grande (respectivement trop faible) concentration de ces ions est néfaste. On définit la dureté d'une eau *d* comme la somme des concentrations en ions calcium et magnésium de l'eau.

$$d = \frac{[Mg^{2+}]+[Ca^{2+}]}{10^{-4}}$$

L'EDTA est un ligand couramment utilisé pour doser les cations métalliques notamment les ions calcium et les ions magnésium et peut donc être utilisé lors de dosages complexométriques des ions Ca^{2+} et Mg^{2+}.
(N.B : La question 4 est indépendante)

1. Donner la formule développée de l'EDTA

2. Etude de la réaction avec les ions Mg^{2+}.

Dans 100 mL d'eau on introduit 0,010 mol d'ions sulfate de magnésium et 0,050 mol d'EDTA (noté par la suite Y^{4-}). Il se forme le complexe $[MgY]^{2-}$ ($\log \beta = 8,7$).

2.1. Ecrire l'équation de la réaction se produisant et calculer sa constante.
2.2. Déterminer les concentrations des différentes espèces à l'équilibre.

3. Influence des conditions expérimentales

L'EDTA est une polybase dont l'acide conjugué est HY^{3-}. Décrire qualitativement ce qui se passe lorsqu'on acidifie le milieu.

4. Réactions en présence d'ions calcium et d'ions magnésium

Le dosage des ions calcium et magnésium est colorimétrique : dans un erlenmeyer on introduit 100 mL d'eau que l'on souhaite doser et on ajoute quelques gouttes de noir ériochrome (NET), qui sous sa forme libre est bleue et forme un complexe rouge avec le magnésium. On dose cette solution avec une solution d'EDTA à $1,0\times10^{-2}$ mol.L^{-1}. A l'équivalence, la solution initialement rouge devient bleue.

4.1. Ecrire les équations des réactions qui vont se produire au cours du dosage de l'eau contenant les ions Mg^{2+} et les ions Ca^{2+} par l'EDTA et calculer les constantes associées. Interprétez le virage à l'équivalence.
4.2. Dans quel ordre se dérouleront les réactions ? Les réactions se feront-elles successivement ?
4.3. 100 mL d'eau ont été dosés par une solution d'EDTA à $1,0\times10^{-2}$ mol.L^{-1}. Le volume équivalent obtenu est de 22 mL. Quelle est la dureté de l'eau ? (Une eau est dure pour d>25.)
4.4. Quels sont les inconvénients d'une eau dure ?

Données : log β ($[CaY]^{2-}$) = 10,7 ; log β ($[MgY]^{2-}$) = 7

Exercice 12

1. Étude des ions Co^{3+} dans l'eau pure

1.1. Justifier sans calcul le fait que les ions Co^{3+} ne peuvent exister durablement dans l'eau, à pH = 0.
1.2. Écrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction qui se produit alors entre les ions Co^{3+} et l'eau, en milieu acide.

2. Dans une solution aqueuse d'ammoniac :
- les ions Co^{2+}sont complexés en ions $[Co(NH_3)_6]^{2+}$(de constante de dissociation K_{d1}).
- les ions Co^{3+} sont complexés en ions $[Co(NH_3)_6]^{3+}$(de constante de dissociation K_{d2}).

2.1. Donner les noms de ces deux complexes.
2.2. Écrire les équations de ces deux réactions de complexation.
2.3. Donner l'expression des constantes de dissociation des deux complexes (K_{d1} et K_{d2}).
2.4. Ecrire la demi-équations électronique associée au couple (Co^{3+}/Co^{2+}) et écrire la formule de Nernst. On note $E°_1$ le potentiel redox standard de ce couple.
2.5. Ecrire la demi-équations électronique associée au couple ($[Co(NH_3)_6]^{3+}/[Co(NH_3)_6]^{2+}$) et écrire la formule de Nernst. On note $E°_2$ le potentiel redox standard de ce couple.
2.6. En exprimant l'égalité des deux potentiels exprimés dans les questions précédentes , en déduire une relation entre K_{d1} et K_{d2}.
2.7. Calculer $E°_2$ et expliquer pourquoi les ions $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ne réagissent pas avec l'eau.

Données : $E°(H^+_{(aq)}/H_{2(g)})$ = 0 V ; $E°(Co^{3+}/Co^{2+})$= 1,82 V ;
pK_{d1} ($[Co(NH_3)_6]^{2+}$) = 34,8 ; pK_{d2} ($[Co(NH_3)_6]^{3+}$) = 4,9

Exercice 13 : Détermination d'une constante de dissociation

On réalise une pile de concentration en associant les deux demi-piles suivantes, à 25 °C :
- demi-pile n°1 : électrode de cuivre plongeant dans une solution de nitrate de cuivre (II) de concentration 0,020 $mol.L^{-1}$.
- demi-pile n°2 : électrode de cuivre plongeant dans une solution bleu foncé limpide obtenue en mélangeant 50 mL de solution de nitrate de cuivre (II) de concentration 0,040 $mol.L^{-1}$ et 50 mL d'ammoniac de concentration 2,0 $mol.L^{-1}$.

On admet que le seul complexe formé est $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, selon une réaction quasi totale. On veut déterminer la constante de dissociation K_d de ce complexe.

1. Faire le schéma de la pile sans indiquer les polarités des électrodes.
2. Écrire l'équation de la réaction de complexation de l'ion cuivre (II) par l'ammoniac. Nommer le complexe formé.
3. On note $[Cu^{2+}]_1$ la concentration en ions Cu^{2+} dans la demi-pile n°1 et $[Cu^{2+}]_2$ la concentration en ions Cu^{2+} dans la demi-pile n°2.
   Donner les expressions littérales des potentiel E_1 (demi-pile n°1) et E_2 (demi-pile n°2) en fonction de $[Cu^{2+}]_1$ et $[Cu^{2+}]_2$; on note E° le potentiel standard du couple $Cu^{2+}/Cu_{(s)}$.
4. Prévoir les polarités des électrodes (sans calculs).
5. Donner l'expression de la force électromotrice de la pile en fonction de E_1 et E_2 puis des concentrations $[Cu^{2+}]_1$ et $[Cu^{2+}]_2$.
6. La valeur de la force électromotrice étant de 0,36 V, calculer la concentration $[Cu^{2+}]_2$.
7. Calculer la constante de dissociation K_d.

RNChimie